

PAT-NO: JP406087977A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06087977 A  
TITLE: PNEUMATIC TIRE  
PUBN-DATE: March 29, 1994

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
YOKOYAMA, HIDEAKI  
ARAKI, SHUNJI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
BRIDGESTONE CORP N/A

APPL-NO: JP04260529  
APPL-DATE: September 4, 1992

INT-CL (IPC): C08L007/00, B29D030/06 , B29D030/72 ,  
B60C001/00 , C08L009/00

US-CL-CURRENT: 525/313

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the tire uniformity by remarkably suppressing the curving of a member in a sidewall or a rubber chafer in a pneumatic tire and simultaneously reducing the temperature dependence of physical properties such as modulus after vulcanization.

CONSTITUTION: The objective pneumatic tire is obtained by using a rubber composition prepared by blending 100 pts.wt. rubber component containing natural rubber and/or isoprene rubber with 3-30 pts.wt.

syndiotactic-1,2-  
polybutadiene having the melting point within the range of  
60-110°C as a  
sidewall and/or a rubber chafer therein.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87977

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 7/00	L B D	8218-4 J		
B 2 9 D 30/06		7179-4 F		
30/72		7179-4 F		
B 6 0 C 1/00	B	8408-3 D		
	Z	8408-3 D		

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-260529	(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成4年(1992)9月4日	(72)発明者	横山 英明 東京都目黒区下目黒2-21-18
		(72)発明者	荒木 俊二 東京都小平市小川東町3-5-5-630
		(74)代理人	弁理士 本多 一郎

(54)【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57)【要約】

【目的】 空気入りタイヤのサイドウォールやゴムチェーファの部材の押出後に生ずる湾曲を大幅に抑え、同時に加硫後のモジュラス等の物性の温度依存性を小さくすることにより、タイヤユニフォミティーを改善することにある。

【構成】 天然ゴムおよび／またはイソプレングムを含むゴム分100重量部に対して、融点が60～110℃の範囲内にあるシンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを3～30重量部配合したゴム組成物を空気入りタイヤのサイドウォールおよび／またはゴムチェーファに用いた。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴムおよび／またはイソプレンゴムを含むゴム分100重量部に対して、融点が60～110℃の範囲内にあるシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを3～30重量部配合したゴム組成物をサイドウォールおよび／またはゴムチェフアーに用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は空気入りタイヤに関し、更に詳しくは空気入りタイヤの製造時におけるサイドウォールやゴムチェフアーの押出後に生じる部材の湾曲を抑えることにより、タイヤのユニフォミティーが改善された空気入りタイヤに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】空気入りタイヤは、カーカスの保護を主目的としてタイヤの両側面を覆っているゴム層のサイドウォールと、リムの脱着に際してビード部の外周を外傷から保護することを主目的とするゴムチェフアーとを備えている。

【0003】通常、これらサイドウォールとゴムチェフアーの製造には、成型工程軽減のため、これらを同時に押し出すか、或は別々に押出を行い、押出直後に一緒にする、いわゆるダブルリングの手法が採用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、サイドウォール部の押出断面形状は左右非対称であるため、押出時にかかる剪断速度の違いによりシュリンク差が生じ、冷却後において、押出方向に対する湾曲を生じる。従って、かかる部材を切断し、タイヤの成型、加硫を行うと、接合部の大幅なずれにより、製品タイヤのユニフォミティーが低下し、自動車の振動を大きくしたり、操縦安定性を低下させてしまうという問題を引き起こすことになる。

【0005】このような問題に対し、押出時の速度や口金部のテーパ形状を変えることにより、ある程度湾曲を防止することができることが経験的に知られているが、その効果は到底満足できるものではなかった。

【0006】そこで、本発明の目的は、空気入りタイヤのサイドウォールやゴムチェフアーの部材の押出後に生じる湾曲を大幅に抑え、同時に加硫後のモジュラス等の物性の温度依存性を小さくすることにより、ユニフォミティーを大幅に改良した空気入りタイヤを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、イソプレン系ゴムが存在するゴム成分系に、特定の融点を有するシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン（以下「syn-1, 2PB」と称する）を特定量配合したゴム組成物をサイ

2

ドウォールおよび／またはゴムチェフアーに使用することにより、これら部材の押出後に生ずる該部材の湾曲が大幅に抑えられ、しかも、かかる結晶性樹脂が添加されているにもかかわらず、タイヤの加硫時にsyn-1, 2PBがイソプレン系ゴムに完全に相溶するか、あるいは一部相溶しかつ共加硫して加硫後のsyn-1, 2PBの結晶性が大幅に低下し、加硫ゴム物性の温度依存性が小さくなり、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

10 【0008】すなわち、本発明の空気入りタイヤは、天然ゴムおよび／またはイソプレンゴムを含むゴム分100重量部に対して、融点が60～110℃の範囲内にあるsyn-1, 2PBを3～30重量部配合したゴム組成物をサイドウォールおよび／またはゴムチェフアーに用いたことを特徴とするものである。

20 【0009】本発明において使用するsyn-1, 2PBの重合触媒として、可溶性コバルト、例えばコバルトオクトエート、コバルト1-ナフテート、コバルトベンゾエート等と、有機アルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム等と、二硫化炭素とからなる触媒系等を挙げることができる。具体的重合方法として、特公昭53-39917号、特公昭54-5436号および特公昭56-18005号の各公報記載の方法を利用することができるが、本発明に使用するsyn-1, 2PBの重合方法はこれらに記載の方法に特に限定されるべきものではない。

【0010】本発明に係るゴム組成物の混合方法には特に制限はなく、溶媒中におけるウェットブレンド法でも、あるいはバンバリーミキサー等によるドライブレンド法でも、同様の効果が得られる。

【0011】なお、本発明に係るゴム組成物には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填剤、アロマ油、スピンドル油等の軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等、通常配合される適当量の配合剤を適宜配合することができるのは勿論のことである。

## 【0012】

【作用】本発明者らは、驚くべきことに、空気入りタイヤのサイドウォールおよび／またはゴムチェフアー用ゴム組成物に、ゴム成分100重量部に対して、融点が60～110℃、好ましくは60～100℃、更に好ましくは60～90℃の範囲内にあるsyn-1, 2PBを3～30重量部配合することにより押出部材の湾曲が大幅に防止され、製品タイヤのユニフォミティーを改善することができることを見出した。

【0013】これは、syn-1, 2PBを配合するとグリーンモジュラスが高くなり、冷却後のシュリンクによって引き起こされる変形に対して抵抗力が働くためと予想される。事実、syn-1, 2PBの融点が60℃よりも低いとグリーンモジュラスの上昇は見られず、押

出部材の湾曲に対する防止効果は認められなかった。

【0014】また、タイヤの加硫温度である140～180℃において、syn-1, 2PBがポリイソプレンゴムに完全に相溶するか、あるいは一部相溶しかつ共加硫するために加硫後のsyn-1, 2PBの結晶性が大幅に低下するので、加硫ゴム物性の温度依存性を低く維持することができる。但し、syn-1, 2PBの融点

が110℃よりも高いと、加硫後に存在するsyn-1, 2PBの結晶のため、モジュラスの温度依存性が大きくなってしまい、タイヤ材料として不適当なものとなってしまう。

【0015】かかるsyn-1, 2PBの配合量を上述の範囲に規定するのは、この配合量が3重量部より少ないと未加硫ゴムのグリーンモジュラスが相対的に低く、押出後の部材の湾曲に対する十分な防止効果が得られず、製品タイヤのユニフォミティーの改善が不十分であり、一方30重量部より多いとゴム組成物の耐屈曲疲労性が劣るためである。

【0016】本発明においては、上述のようにsyn-1, 2PBとの相溶性の関係から、ゴム成分としてイソブレン系ゴムの存在が必須であり、50重量部以上存在することが好ましい。しかし、ブタジエンゴム等の共役ジエン系ゴムおよび／またはエチレン- $\alpha$ -オレフィン非共役ジエンゴムをブレンドしても本発明の効果が失われることはない。

【0017】上述のように、本発明の空気入りタイヤのサイドウォールおよび／またはゴムチェーフアー用ゴム組成物は、未加硫ゴムのグリーンモジュラスが相対的に高くなるため、押出後の部材の湾曲に対し十分な防止効果が得られ、また加硫時にsyn-1, 2PBがポリイ

\* ソフレンゴムに完全に相溶するか、あるいは一部相溶しかつ共加硫するために、加硫後のsyn-1, 2PBの結晶性が大幅に低下する。よって、本発明によると、タイヤのユニフォミティーを大幅に改善することができる。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。まず、以下のようにして各種syn-1, 2PB樹脂を調製した。空気を窒素ガスで置換した容量2リットルのオートクレーブに脱水ベンゼン760ccを入れ、1, 3-ブタジエン74gを溶解した。これに、コバルトオクトエート1mmol（濃度1mmol/ccのベンゼン溶液を使用）を加え、1分後にトリエチルアルミニウム2mmol（濃度1mmol/ccのベンゼン溶液）を加え、攪拌し、次いで1分後に下記の表1に示す量のアセトンを添加した。1分後に二硫化炭素0.6mmol（濃度0.3mmol/ccのベンゼン溶液）を添加し、10℃で60分間攪拌して、1, 3-ブタジエンの重合を行った。

【0019】得られたsyn-1, 2PB樹脂生成液に、2, 4-ジターシャールブチル-p-クレゾール0.75gを加えた。次いで、メタノール1000cc中に、syn-1, 2PB樹脂生成液を加え、syn-1, 2PB樹脂を析出沈殿させた。このsyn-1, 2PBを更にメタノールで洗浄し、メタノールをろ過した後、真空乾燥した。得られたsyn-1, 2PBの融点を下記の表1に併記する。

【0020】

【表1】

樹脂	A	B	C	D	E
添加量 (mmol)	21000	16000	6000	3400	1800
融点 (℃)	56	64	86	106	125

【0021】上記の各種syn-1, 2PBを使用し 40※ようにした。

て、下記の表2に示す配合処方にてサイドウォールおよび／またはゴムチェーフアー用のゴム組成物を調製した。なお、表中のゴム成分は合計で100重量部となる※

【0022】

【表2】

配合剤	重量部
ブタジエンゴム (BR) <sup>1)</sup>	変量
天然ゴム (NR)	変量
syn-1, 2PB	変量
カーボンブラック (FEF)	50
アロマ油	15
ZnO	5

ステアリン酸	2
老化防止剤(810NA) <sup>2)</sup>	3.5
ワックス(サンタイトE) <sup>3)</sup>	2
加硫促進剤(NBS) <sup>4)</sup>	0.4
加硫促進剤(DM) <sup>5)</sup>	0.3
硫黄	1.5

1) 日本合成ゴム(株)製BR01

2) 4-N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

3) 精工化学(株)製マイクロクリスタリンワックス

4) N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

5) ジベンゾチアジリジスルフィド

【0023】表2に示すゴム組成物を165℃×15分の条件にて加硫して各種試験片を作成した。また、かかるゴム組成物をタイヤのサイドウォールおよび/またはゴムチェーファーに使用し、サイズPSR185/70SR14の各種試験タイヤを作成して、タイヤのユニフォミティーの評価を行った。本実施例においては、各種測定を下記の方法に従い行った。

【0024】1) 融点

セイコー(株)製の示差熱分析装置(DSC200)を用いて、窒素流量20ml/minで20℃より10℃/minの昇温速度にて測定した。

【0025】2) 屈曲疲労による破断率

デマチック試験を100時間行った後、次式により試験片の破断率(%)を求めた。

破断率(%) = { (屈曲疲労後の試験片の破断長さ) / (初期の試験片の長さ) } × 100

【0026】5) モジユラスの温度変化率

JIS K6301に準じて測定を行い、次式により求\*

\*めた。

モジユラスの温度変化率(%) = { (100℃における100%伸長時モジユラス) / (50℃における100%伸長時モジユラス) } × 100

【0027】6) ユニフォミティー

JASO C607-74に定められた方法に準じた。すなわち、コーナリング試験機上でタイヤに荷重をかけ、半径一定の状態に保持してタイヤを転動させた場合、荷重が変動する。この変動量(全振幅)をラジアルフォースバリエーション(RFV)と呼び、このRFV値を各々測定した。RFV値として比較例1対比差をとり、以下の基準で評価した。

A: 15%以上改良

20 B: 10~15%以上改良

C: 5~10%以上改良

D: 効果なし

【0028】得られた結果を下記の表3および表4に示す。なお、表3は表2に示すゴム組成物をサイドウォールゴムに、表4(ただし実施例11を除く)は同ゴム組成物をゴムチェーファーに、また表4の実施例11は同ゴム組成物をサイドウォールゴムおよびゴムチェーファーの双方に夫々適用した結果を示す。

【0029】

【表3】

7

8

	配合量 (重量部)			タイヤユニ フォミテ ィー	モジュラス の温度変化 率 (%)	屈曲疲労に よる破断率 (%)
	NR	BR	syn - 1,2 - PB (種類)			
比較例 1	50	50	—	D	93	43
比較例 2	50	50	10 (A)	D	95	36
実施例 1	50	50	10 (B)	B	97	37
実施例 2	50	50	10 (C)	B	95	33
実施例 3	50	50	10 (D)	B	93	39
比較例 3	50	50	10 (E)	B	84	49
比較例 4	50	50	2 (C)	D	94	39
実施例 4	50	50	3 (C)	B	95	38
実施例 5	50	50	25 (C)	B	93	43
比較例 5	50	50	35 (C)	B	81	57
比較例 6	100	—	10 (C)	C	84	62

【0030】

\* \* 【表4】

	配合量 (重量部)			タイヤユニ フォミテ イー
	NR	BR	syn-1,2 -PB (種類)	
比較例7	50	50	—	D
比較例8	50	50	10 (A)	D
実施例6	50	50	10 (B)	C
実施例7	50	50	10 (C)	B
実施例8	50	50	10 (D)	B
比較例9	50	50	10 (E)	B
比較例10	50	50	2 (C)	D
実施例9	50	50	3 (C)	B
実施例10	50	50	25 (C)	B
比較例11	50	50	35 (C)	B
実施例11	50	50	10 (C)	A

【0031】まず、表3に示す比較例1～3および実施例1～3並びに表4に示す比較例7～9および実施例6～8より以下のことが確かめられた。syn-1, 2PBの融点が60℃よりも低いとタイヤのユニフォミティーの改善に対して効果が認められず、一方、融点が110℃よりも高いとユニフォミティーの改善に対して効果はあるもの、比較例1に比しモジュラスの温度依存性が大きくなり、なおかつ屈曲疲労性に劣る。

【0032】次に、表3に示す実施例4、5と比較例4、5並びに表4に示す実施例9、10および比較例10、11からは、ゴム成分100重量部に対するsyn-1, 2PBの配合部数には最適範囲が存在することが確かめられた。すなわち、この配合部数が3重量部よりも少ないとユニフォミティーの改善に対して効果が認められず、一方30重量部を超えると、モジュラスの温度依存性が大きくなり、かつ屈曲疲労性にも劣ることとなった。

\*【0033】また、表3に示す比較例6からは、syn-1, 2PBを配合した場合にはイソプレン系ゴムが存在しないと、モジュラスの温度依存性が明らかに大きくなる傾向にあることが確かめられた。

【0034】表3に示す実施例1～5および表4に示す実施例6～10から分かるように、特定融点範囲のsyn-1, 2PBを特定量配合したゴム組成物をサイドウォールまたはゴムチェーファのいずれか一方に用いると、ユニフォミティーが大幅に改善されるが、表4に示す実施例11から分かるように、当該ゴム組成物をサイドウォールおよびゴムチェーファの双方に用いた場合には、より一層のユニフォミティーの改善効果が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上説明してきたように本発明の空気入りタイヤにおいては、タイヤのサイドウォールおよび／またはゴムチェーファ用ゴム組成物として、イソブレ



## 11

ン系ゴムが存在するゴム成分に、特定の融点を有する s  
y n - 1 , 2 P B を特定量配合したゴム組成物を使用し  
たことにより、サイドウォールやゴムチェーファーマの部  
材の押出後に生ずる湾曲が大幅に抑えられ、同時に加硫

## 12

後のモジュラス等の物性の温度依存性が小さくなること  
により、タイヤのユニフォミティーが大幅に改良される  
という効果が得られる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 L 9/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所